

行政院國家科學委員會專題研究成果報告

題目:金屬錯合物磁構造關連性與生物化學反應性之
研究(II)(Magnetostuctural Correlations and Mimetic
Biochemical Reactivity of Metal Complexes (II))

計畫編號: NSC-88-2113-M-032-010

執行期限: 民國 87 年 8 月 1 日至民國 88 年 7 月 31 日

主持人: 魏和祥 淡江大學 化學系

中文摘要

本年度依研究計畫完成下列項目:

I. 非過渡金屬 Cd(II) 及過渡金屬

Cu(II) 與 NIToPy, NITpPy, NITmPy, 及 NIT-6m-oPy 自由配位基生成錯合物之合成、光譜、單晶分子結構、變溫磁化率之研究發現: 1) 罕見之四核

$[\text{Cd}_4\text{Cl}_8(\text{NIToPy})_4]$ 簇型錯合物

(cluster complex), 而其四個 NIToPy 自由基之間呈微鐵磁性相互作用。 2) 在 $[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITmPy})_2]$ 中, Cu(II) 與 NITmPy 之間呈鐵磁作用, 而

$[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2]$,

$[\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2]\text{H}_2\text{O}$,

$[\text{Cu}_2(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_4(\text{NITpPy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$,

三個錯合物, Cu(II) 與 NITpPy 之間

反鐵磁作用。以上之磁交換作用

與其分子構造有關連性。

II. 鐵(III)、錳(III) 之 Salen 系列單核

或雙核錯合物之合成、磁性、及其

Catalase-like 與對烯類環氧化反應活性之研究發現: 1) $[\text{Fe}(\text{5-Br-Salpa})\text{Cl}]_2$,

$[\text{Fe}(\text{3-OCH}_3\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$, 和 $[\text{Fe}(\text{4-Net}_2\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$ 對 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 反應,

在雙邊鐵原子進行反應, 因此反應速率與 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 成正比。 2) Fe(III)、

Mn(III) 與 Salen 衍生物形成共 13 個

錯合物, 對 α -methyl styrene 及 cis-stilbene 之環氧化反應皆有高的催化作用活性。

關鍵詞: 自由配位基、金屬錯合物、分子構造、磁性、生化活性、環氧化反應

Abstract

I. The preparations, crystal structures, and magnetic properties of non-transition metal Cd(II) and transition metal Cu(II) complexes with pyridyl-substituted nitronyl nitroxides have been investigated. The results show that (1) a novel complex $[\text{Cd}_4\text{Cl}_8(\text{NIToPy})_4]$ consists of chloro-bridged tetranuclear cadmium cluster with prism form structure, and exhibits a weak ferromagnetic interactions between four NIToPy radicals. 2) Temperature dependence of magnetic data of $[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITmPy})_2]$ exhibits a ferromagnetic interaction between Cu(II) and NITmPy radicals, while $[\text{Cu}_2(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_4(\text{NITpPy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2]\text{H}_2\text{O}$, and

$[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2]$ exhibit an antiferromagnetic exchange interactions between Cu(II) and NITpPy radicals.

II. Two series complexes of Fe(III) and Mn(III) with substituted Salen's derivatives have been prepared and their crystal structures, magnetic properties and catalytic activities of catalase-like or epoxidation of olefins are studied. The results revealed the followings: 1) two sites Fe(III) atoms in $[\text{Fe}(5\text{-Br-Salpa})\text{Cl}]_2$, $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$, and $[\text{Fe}(4\text{-NEt}_2\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$ provided to catalyst the $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ reaction, and the reaction rate is dependent on $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. 2) 13 new complexes of Fe(III) and Mn(III)-salen's exhibited a high catalytic activities of α -methyl styrene and cis-stilbene epoxidation.

Keywords : Free radical ligands, metal complexes, crystal structures, magnetic properties, catalase-like, epoxidation.

計畫緣由與目的

金屬錯合物的分子設計, 具材料與生物活性功能, 是最近無機配位化學的發展趨勢. 本研究計畫, 分成金屬錯合物磁性分子之設計與生化反應活性兩大部份進行: I. 自由基錯合物之磁性與分子構造之關連性方面, 也分成兩個子題: (1) NITmPy 自由基與反磁性 Cd(II)與(2) NIToPy, NITmPy, NITpPy 與順磁性 Cu(II)形成金屬錯合物之磁性研究. 因為 NITPy 有机分子中有 NO 基(有不成對 π^* -電子)及吡啶

的氮原子可以與順磁性金屬與反磁性金屬形成錯合物, 而呈現有趣的磁性行為, 成為設計分子磁性體的主流之一[1]. 因金屬與分子構造之改變磁性行為而異. $[\text{Cu}(\text{RCO}_2)_2(\text{NITPy})_2]$ 系列, 主要因 $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ [2], 是雙核銅強反鐵磁交換體, 若在其 apical 位置與 NITPy 自由基分子結合, 則產生多樣性之磁作用, 從 RCO_2 之 R 之改變來看其磁構造的關連性.

II. 金屬錯合物之生化反應活性研究方面: (1) 以雙核 Fe(III)-Salpa's 錯合物進行對 H_2O_2 分解成 O_2 與 H_2O 之 catalase 活性. Fe 金屬在生物體中的酵素作用相當重要[3]. 本研究合成雙核 Fe 錯合物据配位子 Salpa 取代基改變, 對 catalase 活性之影響深入探討. (2) 以單核 M(III)(salen's)Cl (M = Fe, Mn,) 進行 cis-stilbene 及 α -methyl styrene 之環氧化反應(epoxidation). 在生物體中, 利用 Cytochrome-P450 進行各種氧化反應是重要的生化反應[3], 因而發展成對 olefins 的 epoxidation 及不對稱 epoxidation 之合成應用[4]. 本研究主要利用改變 Schiff-base 的 salen 配位子之取代基改變, 試圖對 cis 與 trans-環氧產物選擇性之探討.

結果與討論

I. (1) CdCl_2 和 NIToPy (= 2(2-pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1 H-imidazol-1-oxy 3-N-oxide) 在 $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶液中反應數天後, 產生晶體, 從元素分析及 X-ray 單晶解析, 呈現是一 Cl-架橋四核簇型 Cd(II) 錯合物, $[\text{Cd}_4\text{Cl}_8(\text{NIToPy})_4]$, 每一 Cd chelated(N,O 配位)一個 NIToPy. 由變

溫磁化率(χ_m)測定,發現四個 NIToPy 自由基之間之自旋(四個 $S = 1/2$) 有鐵磁交換, $J_1 = 1.02 \text{ cm}^{-1}$, 及反鐵磁交換, $J_2 = -0.21 \text{ cm}^{-1}$, 兩者存在, 但整體呈弱鐵磁作用。從 77 K 錯合物在凍結 MeOH/CH₂Cl₂ 溶液中的 EPR 光譜出現 $S = 1$, $2S + 1 = 3$ 而 $M_S = 0, \pm 1$ 的微細構造, $D = 0.013 \text{ cm}^{-1}$, $E = 4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 及 ^{14}N 的超微細構造, $a^N = 7.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 分別將事先合成好之 NITpPy, NITmPy 與 $[\text{Cu}(\text{RCCO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})_2$, ($\text{R} = \text{ClCH}_2-$, $\text{Cl}_2\text{CH}-$, Cl_3), 在甲醇溶液中反應, 靜置數天後得深淺不同藍綠色四種錯合物晶體, $[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITmPy})_2](\text{H}_2\text{O})$ (1), $[\text{Cu}(\text{Cl}_2\text{CHCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $[\text{Cu}(\text{Cl}_3\text{CCO}_2)_2(\text{NITpPy})_2](\text{H}_2\text{O})$ (3), $[\text{Cu}_2(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)(\text{NITpPy})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (4)。1-3 是單核 Cu 錯合物, 而每一個 RCO_2^- 酸根只以一個 O 原子與 Cu 配位, 另由兩個 NITpPy 的 Py 上的 N 原子配位。而 4 由兩個 Cl_2CHCO_2 的各一個 O 原子架橋的雙核 Cu 錯合物。經變溫 χ_m 測定, 得知 1Cu 與 NITmPy 之間是呈鐵磁交換作用, $J = 11.8 \text{ cm}^{-1}$, 而 2, 3, 4 皆呈現反鐵磁交換作用, 其 J 值分別為 -11.32, -13, 及 -169.3 cm^{-1} 。其中, 對於 1 之形成鐵磁交換之原因, 可以由自旋極化作用 (spin polarization) 機制: $\text{Cu}(dx^2-y^2) \uparrow \rightarrow \uparrow \text{N}(2p) \downarrow \text{C}(1) \uparrow \text{C}(2) \downarrow \text{C}(3) \uparrow$ (π^*)NO 來說明。

II. (1). 首先由 R-salicylaldehyde ($\text{R} = 5\text{-Br}$, 3-OCH_3 , $4\text{-N}(\text{Et})_2$ -) 與 3-amino-1-propanol (1:1) 在 MeOH 溶液中反應生成 Schiff-bases, R-Salpa 配位基, 然後分別與 FeCl_3 在 MeOH 溶液中反應, 置數

日後得雙核 Fe 錯合物: $[\text{Fe}(5\text{-Br-Salpa})\text{Cl}]_2$ (1), $[\text{Fe}(3\text{-OCH}_3\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$ (2), 及 $[\text{Fe}(4\text{-NEt}_2\text{-Salpa})\text{Cl}]_2$ (3)。單晶 X-ray 分子構造解析, 得知 1-3 是由 Salpa 配位子的醇基 O 原子架橋雙核 Fe 錯合物, 每個 Fe 是由 N_2O_2 平面及 Cl 為軸的五配位構造, 但兩邊之 Fe-Cl 是相反方向。由於 1-3 之 Fe-O-Fe 夾角及 Fe...Fe 距離相差有限, 因此變溫磁性測定, 獲得強弱差異不大的反鐵交換作用, J 值分別為 -17.5, -12.4, 與 -19.0 cm^{-1} 。

1-3 錯合物在 MeOH 中 H_2O_2 分 H_2O 及 O_2 之 Catalase-like 反應動力研究, 獲知 $\text{rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2[\text{complex}]$ 關係, 而速率常數 k 值依 1, 2, 3 分別為 0.546, 0.537, 及 $0.862 \text{ dm}^6\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$ 。其中, 反應速度與 H_2O_2 濃度二次方, 成正比, 表示每一個 1-3 錯合物, 雙邊 Fe 原子軸上空配位上, 同時進行 H_2O_2 的分解。

(2). 合成八個 Mn(III)-與五個 Fe-Salen's 類(配位子簡寫成 L^{1-8}) 共 13 個單核錯合物, $[\text{MnL}^1](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}$ (1), $[\text{MnL}^2\text{Cl}]$ (2), $[\text{MnL}^3\text{Cl}]$ (3), $[\text{MnL}^4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (4), $[\text{MnL}^5\text{Cl}]$ (5), $[\text{MnL}^6\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ (6), $[\text{MnL}^7\text{Cl}]$ (7), $[\text{MnL}^8\text{Cl}]$ (8), $[\text{FeL}^1\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ (9), $[\text{FeL}^2\text{Cl}]$ (10), $[\text{FeL}^3\text{Cl}]$ (11), $[\text{FeL}^4\text{Cl}]$ (12), 及 $[\text{FeL}^5\text{Cl}]$ (13)。其中只有 1, 4, 6, 9 有 X-ray 單晶解析的分子構造。原則上中心金屬之配位除 6 之外, 都有配位水之存在。錯合物 1-13 之基本磁性, 在於金屬配位場非正八面體時, Mn(III) 有 $M_S = 0, \pm 1, \pm 2$, Fe(III) 有 $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$ 等零磁場分裂 (zero-field splitting), D, 之存在。從變溫磁性測定獲得 1-8 之 D 值為 $1.90\text{-}13.03 \text{ cm}^{-1}$, 9-13 為 $1.91\text{-}1.94 \text{ cm}^{-1}$ 之間。

在無加鹼下,於 MeOH 溶液中,**1-13** 對 i) cis-stilbene 被 NaOCl 環氧反應有 23~75% conversion,同時產生 77~100% 之 trans epoxide, 對 ii) α -methyl styrene 被 NaOCl 環氧化反應有高的催化作用,尤其 Mn 錯合物的催化轉化率較高,約有 70~80%。

成果自評: 整個研究計畫進行相當順利。尤其在利用反磁性非過渡金屬 Cd 與 NITPy 自由配位基形鏈狀或簇狀巨大分子,可將順磁性有機自由其聚集,促成磁交換,對磁性材料分子之設計有值得發展之意義。另外,對於非 heme 之雙核 Fe-Salpa 錯合物有不低 catalase 活性,而且反應速率與 $[\text{H}_2\text{O}_2]^2$ 成正比,表示 two-sites Fe 之 catalase 反應,對生物活性有獨特意義。

參考文獻

- [1]. Caneschi, A.; Gateschi, D. and Rey, P. *Progr. Inorg. Chem.*, 1991, **29**, 1032. Guler, M.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6703. C)
- [2]. a) Mehrotra, C. and Bohra, R. C. *Metal Carboxylates*, Academic Press, New York, 1993. B) Melnik, M. *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **42**, 259. C) Kato, M. and Muto, Y. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **92**, 45.
- [3]. a) Cowan, J. A. *Inorganic Biochemistry*, VCH: New York, 1993. b) Lippard, S. J. and Berg, J. M. *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Book: California, 1994. c) Everse, J.; Everse, K.E. and Grisham, M.B. eds., *Peroxidases in Chemistry and Biology* (B), CRC Press, 1991.
- [4]. Groves, J. T.; Neomo, T.E. and Myer, R.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **101**, 1032. b) Jacobsen, E.N.; Zhang, W. and Guler, M. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6703. c) Katzuki, T. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **140**, 189.